



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 39 30 046 C 2

⑥1 Int. Cl. 6:
F 16 L 9/12
B 32 B 1/08
C 08 L 31/04

②1 Aktenzeichen: P 39 30 046.3-24
②2 Anmeldetag: 8. 8. 89
④3 Offenlegungstag: 15. 3. 90
④6 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 3. 96

DE 39 30 046 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
09.09.88 JP 226978/88

⑦3 Patentinhaber:
Nippon Gohsei Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Miyake, Shinji, Osaka, JP; Hasegawa, Kenji, Osaka, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
JP 61-83 035

⑤4 Rohr für Warmwasser

⑤7 Rohr für Warmwasser, hergestellt aus einem Laminat, das eine Schicht aus einer Zusammensetzung aufweist, die
(A) ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
(B) ein substituiertes Phenolderivat und
(C) eine organische Phosphorsäureverbindung und/oder eine Thioetherverbindung umfaßt.

DE 39 30 046 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Rohr für Warmwasser und besonders ein Rohr für Warmwasser mit ausgezeichneter Beständigkeit und Sauerstoffundurchlässigkeit.

Als Warmwasserrohre, die für die Verwendung in Zentralheizungsanlagen und besonders in Wohnungsheizungsanlagen mit Warmwasserkreislauf geeignet sind, wurden in großem Umfang Rohre aus Eisen oder Kupfer verwendet.

Seit kurzem werden jedoch mehr und mehr Rohre aus Kunststoffen, wie Polyethylen, Polypropylen und Polybutylen, anstelle der Eisenrohre unter dem Gesichtspunkt der Kosten und der Verarbeitbarkeit verwendet.

In dem Fall, daß solch ein Plastikrohr verwendet wird, kommt es vor, daß eine mit dem Rohr verbundene Metallvorrichtung, wie ein Wärmeaustauscher oder eine Pumpanlage, korrodiert. Die Korrosion ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß Sauerstoff wegen der geringen Sauerstoffundurchlässigkeit des Rohres in das warme Wasser gelangt.

Die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung No. 61-83 035 schlägt zur Verbesserung des oben erwähnten Nachteils ein Rohr, hergestellt aus einem Laminat, das eine Schicht einer Zusammensetzung enthält, die ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Polymer umfaßt, vor oder ein Rohr, hergestellt aus einem Laminat, das eine Schicht enthält, die eine Zusammensetzung eines hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymers und einer substituierten Phenolverbindung umfaßt. Der oben erwähnte Nachteil kann durch diesen Vorschlag nur unzureichend verbessert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Rohr für Warmwasser zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Sauerstoffundurchlässigkeit aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem Rohr für Warmwasser, hergestellt aus einem Laminat, das eine Schicht aus einer Zusammensetzung aufweist, die

- (A) ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
- (B) ein substituiertes Phenolderivat und
- (C) eine organische Phosphorsäureverbindung und/oder eine Thioetherverbindung

umfaßt. Bevorzugt ist ein Rohr für Warmwasser aus einem Laminat, das die Schicht der obigen Zusammensetzung und eine durch eine Klebeschicht verbundene Polyolefinschicht aufweist. Das Rohr gemäß der Erfindung besitzt hervorragende Beständigkeit und dessen Sauerstoffundurchlässigkeit kann über einen langen Zeitraum auf einem hohen Niveau gehalten werden. Auch wenn das Rohr für lange Zeit mit warmem Wasser in Berührung kommt, besteht deshalb nicht die Gefahr, daß Metallteile korrodieren.

Als hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (A) werden gewöhnlicherweise hydrolysierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Ethylengleichgehalt von 20 bis 80 Mol-%, bevorzugt von 25 bis 60 Mol-% und mit einem Hydrolysegrad in den Vinylacetateinheiten von mindestens 90 Mol-%, bevorzugt mindestens 95 Mol-% verwendet. Wenn der Ethylengleichgehalt geringer als 20 Mol-% ist, wird die Sauerstoffundurchlässigkeit verringert. Auf der anderen Seite, wenn der Ethylengleichgehalt höher als 80 Mol-% ist, verschlechtern sich die physikalischen Eigenschaften wie Sauerstoffundurchlässigkeit

und Bedruckbarkeit. Auch wenn der Hydrolysegrad geringer als 90 Mol-% ist, werden die Sauerstoffundurchlässigkeit und die Feuchtigkeitsbeständigkeit verringert.

Von den oben erwähnten hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren ist ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einer intrinsischen Viskosität $[\eta]$ (gemessen bei 30°C in einer 15 gew.-%igen wäßrigen Phenollösung) von 0,5 bis 1,5 dl/g, bevorzugt von 0,6 bis 1,3 dl/g, wegen der mechanischen Festigkeit des Rohres bevorzugt zu verwenden.

Das gemäß der Erfindung verwendete hydrolysierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer kann eine geringe Menge Comonomere, z. B. α -Olefine wie Propylen, Isobuten, α -Octen, α -Dodecen und α -Oxadecen; ungesättigte Carbonsäuren und deren Salze, deren partielle oder vollständige Alkylester, Nitrile, Amide und Anhydride; ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze enthalten, soweit die hervorragenden Eigenschaften des hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymers nicht beeinträchtigt werden.

Als das substituierte Phenolderivat (B) der vorliegenden Erfindung können als Beispiele substituierte Hydrochinonverbindungen, substituierte Kresolverbindungen, substituierte Bisphenolverbindungen wie Thiobisphenolverbindungen und Methylbisphenolverbindungen, substituierte Phenylpropionsäureester genannt werden. Phenolderivate mit t-Butylgruppen sind bevorzugt.

Beispiele der substituierten Phenolderivate (B) sind zum Beispiel

2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,6-Di-t-butyl-p-kresol, 4,4'-Thiobis(6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol), Tetrakis[methylen-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, Octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-t-butyl-4'-hydroxyhydrocinnamamid), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)benzol, Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat].

Beispiele für die organischen Phosphorsäureverbindungen (C) sind zum Beispiel ein Triarylphosphit wie Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit oder Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit; ein Alkylarylphosphit wie ein Monoalkyldiphenylphosphit, zum Beispiel Diphenyl-i-octylphosphit oder Diphenyl-i-decylphosphit oder ein Dialkylmonophenylphosphit, zum Beispiel Phenyl-di-i-octylphosphit oder Phenyl-diisodecylphosphit; ein Trialkylphosphit wie Tri-i-octylphosphit oder Tristearylphosphit; andere Phosphitverbindungen wie Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylenphosphonat.

Beispiele der Thioether(Sulfid)-Verbindungen (C) sind zum Beispiel

Pentaerythritol-tetrakis(β -laurylthiopropionat), Tetrakis[methylen-3-(dodecylthio)propionat]methan, Bis[2-methyl-4-(3-n-alkylthiopropionyloxy)-5-t-butylphenyl]sulfid.

Die Verbindung (B) wird in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-Teil bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A) eingesetzt. Die Komponente (C) wird von 0,001 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-Teil bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindung (A) eingesetzt. Die Komponenten (B) und (C) liegen in einem Verhältnis

von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,5 bis 8 vor.

Zur praktischen Anwendung geeignet ist ein Laminat mit einer Struktur, worin eine Schicht der oben erwähnten Zusammensetzung und eine Schicht eines Polyolefins durch eine Klebstoffschicht miteinander verbunden sind, wobei die Polyolefinschicht die innere Schicht des Rohres ist [die oben erwähnte Schichtzusammensetzung aus hydrolysiertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer/Klebeschicht/Polyolefinschicht (die innere Schicht des Rohres)].

Es können alle Polyolefine ohne besondere Beschränkungen verwendet werden, auch nicht-vernetzte Polyolefine und vernetzte Polyolefine.

Beispiele der nicht-vernetzten Polyolefine sind zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen mit hoher Dichte, lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, Polybuten-1, Polyethylen mit niedriger Dichte, und modifizierte Polymere davon, wobei diese Olefine einen Schmelzindex von 0,01 bis 10 g/10 Minuten (gemessen bei 190°C und einer Belastung von 2,160 g) aufweisen.

Die vernetzten Polyolefine können durch Vernetzen von Polyolefinen auf beliebige Weise hergestellt werden. Zum Beispiel werden die Polyolefine mit Radikalen, Licht, Elektronenstrahlen, α -Strahlen oder Wasser vernetzt. Besonders geeignet ist zum Beispiel das Vernetzen der Polyolefine mit einem organischen Peroxid, wie zum Beispiel Benzoylperoxid, t-Butylperoxybenzoat oder Dicumylperoxid, Schwefel, Sauerstoff. Auch wenn mit Licht vernetzt wird, wird eine Verbindung mit einer lichtempfindlichen Gruppe wie einer Cinnamyliden-Gruppe hinzugefügt, das Olefin wird mit der die lichtempfindliche Gruppe enthaltenen Verbindung copolymerisiert oder das Polyolefin wird mit der die lichtempfindliche Gruppe enthaltenen Verbindung modifiziert und das erhaltene Produkt wird mit Licht vernetzt. In dem Fall, daß mit Wasser vernetzt wird, wird das Olefin mit einer eine Silylgruppe enthaltenden Verbindung copolymerisiert und das erhaltene Copolymer wird mit einem Silanolkondensationskatalysator und Wasser vernetzt. In solch einem Fall kann ein Comonomer wie Vinylacetat, Acrylsäure oder deren Ester zum Olefin und der die Silylgruppe enthaltenden Verbindung hinzugegeben werden unter Bildung eines Copolymers. Diese Copolymere können durch Schmelzen des Polyethylens mit der die Silylgruppe enthaltenden Verbindung erhalten werden.

Bevorzugt beträgt der Vernetzungsgrad von 50 bis 80% unter Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen Wärmebeständigkeit und Flexibilität. In der vorliegenden Erfindung kann auch ein Polybuten anstelle des Polyolefins verwendet werden.

Als Klebeschicht wird ein mit einer ungesättigten Carbonsäureverbindung gefroptes Polyolefin in einer Menge von ungefähr 0,01 bis 2,5 Gew.-% verwendet.

Beispiele der Polyolefine, die zur Bildung der Klebeschicht verwendet werden, sind zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer. Beispiele der ungesättigten Carbonsäureverbindungen sind zum Beispiel ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure und deren Alkylester, Anhydride, Amide, Imide oder Salze wie Acrylamid, Maleinsäurediamid, Fumarsäurediamid, Maleinsäureimid, Maleinsäureanhydrid, Zinkacrylat, Ammoniumacrylat, Natriummethacrylat. Die Polyolefine können mit der ungesättigten Carbonsäureverbindung in an sich bekannter Weise gepropft werden. Es kann zum Beispiel ein Verfahren angegeben werden, in dem das Poly-

olefin mit der ungesättigten Carbonsäureverbindung und einem Initiator für radikalische Polymerisation vermischt wird, das Gemisch wird geschmolzen und reagiert. Oder ein Verfahren, in dem das Polyolefin mit einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert oder gelöst wird. Dazu wird die ungesättigte Carbonsäure und der Radikalinitiator und gegebenenfalls eine kleine Menge eines mit einem radikalisch-copolymerisierbaren Monomeren hinzugegeben, und die Pfpfreaktion wird durchgeführt. Ein anderes Verfahren, in dem Radikalstrahlen oder UV-Strahlen verwendet werden, oder ein Verfahren, in dem Sauerstoff, Ozon oder Scherkräfte verwendet werden, ist auch geeignet.

Das Laminat kann auf eine beliebige Weise wie nach einem Trocken-Laminierverfahren (dry-laminating method) oder Schmelz-Überzugverfahren hergestellt werden. In der praktischen Anwendbarkeit ist Coextrusion am geeignetsten. Auch ist es vorteilhaft, daß das Rohr einen Außendurchmesser von 20 bis 10 mm und eine Dicke von 1 bis 5 mm hat. Im Laminat liegt die Schichtdicke der hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerzusammensetzung in dem Bereich von 10 bis 500 μ m vor, die Dicke der Klebeschicht liegt im Bereich von 10 bis 500 μ m, und die Dicke der Polyolefinschicht liegt in dem Bereich von 1000 bis 3000 μ m vor.

Das verwendete warme Wasser hat eine Temperatur von 40° bis 95°C, gewöhnlich von 50° bis 90°C.

Das erfindungsgemäße Rohr für Warmwasserzirkulation kann die hervorragende Beständigkeit über einen langen Zeitraum aufrechterhalten und die Metallvorrichtungen können nicht vollständig durch den Sauerstoff korrodiert werden, da das Laminat, aus dem das erfindungsgemäße Rohr hergestellt ist, die Schicht der Zusammensetzung, die das hydrolysierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, das substituierte Phenolderivat und die organische Phosphorsäureverbindung und/oder Thioetherverbindung umfaßt, besitzt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele genauer beschrieben und erläutert, in denen alle Angaben in "Prozent" und in "Teilen" Gewichtsprozent und Gewichtsteile sind, wenn es nicht anderes erwähnt ist.

Beispiel 1

100 Teile eines Polyethylens mit hoher Dichte mit einer Dichte von 0,952 g/ml und einem Schmelzindex von 0,5 g/10 Minuten, das kommerziell erhältlich ist unter dem Warenzeichen "MITSUBISHI POLYETHY HD BX-50" von Mitsubishi Yuka Kabushiki Kaisha, wurden mit 2 Teilen Vinyltrimethoxysilan gemischt und in Aceton und 0,2 Teilen Dicumylperoxid gelöst. Das Gemisch wurde in einem Extruder (Durchmesser: 65 mm, L/D: 24) bei 230°C schmelz-geknetet und zu einem Faden extrudiert. Der Faden wurde abgekühlt und geschnitten, um ein Stranggranulat eines Adduktes des Polyethylens mit dem Vinylsilan (Vinylsilangehalt: 1,5%) zu erhalten.

Ein Rohr mit drei Schichten wurde unter den folgenden Bedingungen hergestellt:

Ein Extruder wurde mit 100 Teilen des Stranggranulats des Adduktes des oben erhaltenen Polyolefins und 5 Teilen eines Gemisches aus Dibutylzinnlaurat und MITSUBISHI POLYETHY HD BX-50 (Gehalt an Dibutylzinnlaurat in dem Gemisch: 2%) gefüllt. Ein anderer Extruder wurde mit einer Zusammensetzung aus (A) einem hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 44 Mol-%, einem Hydroly-

segred in den Vinylacetateinheiten von 99,3 Mol-% und einer intrinsischen Viskosität von 0,65 dl/g, (B) /N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid und (C) Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit/(A):(B):(C) = 100 Teile:0,25 Teile:0,5 Teile/gefüllt. Ein weiterer Extruder wurde mit einem mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyethylen (Maleinsäureanhydridanteil: 0,02%) mit einem Schmelzindex von 1,3 g/10 Minuten (gemessen bei 190°C unter einer Belastung von 2,160 g), kommerziell erhältlich unter dem Warenzeichen "ADMER NF-500" von Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha als Klebstoff beladen. Das Koextrudieren wurde unter Verwendung einer 3-Schichtextruderdüse mit einer Temperatur von 230°C durchgeführt, unter Bildung eines Rohres mit einem Außendurchmesser von 20 mm und mit einer Struktur, worin die Schicht aus der hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerzusammensetzung und die Schicht des Addukts des Polyethylens durch eine Klebeschicht (die Schicht des mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyethylens) als äußere Schicht bzw. innere Schicht des Rohres zusammengehalten werden [Schicht der hydrolysierten Copolymerzusammensetzung (äußere Schicht)/Klebeschicht/Schicht des Addukts von Polyethylen mit dem Vinylsilan (innere Schicht)].

Anschließend wurde Wasserdampf mit einer Temperatur von 120°C in das Rohr geblasen, um das Polyethylenaddukt mit dem Vinylsilan zu vernetzen. Der Vernetzungsgrad im Polyethylenaddukt betrug 76%. Im Rohr betrug die Dicke der äußeren Schicht 100 µm, die Dicke der inneren Schicht 2000 µm und die Dicke der Klebeschicht 150 µm.

Warmes Wasser mit einer Temperatur von 90°C wurde 480 Stunden durch das Innere des Rohres geleitet. Bei 20°C unter 100% RH (relative Feuchtigkeit) unter Verwendung von OX-TRAN 10/50 hergestellt von MO-CON Co., Ltd. wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit des Rohres gemessen.

Das Ergebnis betrug 2,2 cc/m² · 24 Stunden.

Anschließend wurde eine Wohnung für 1 Jahr (8 Stunden pro Tag) geheizt. Das Rohr lag unter den Böden von vier Räumen (100 m pro Raum), und warmes Wasser mit einer Temperatur von 90°C wurde hindurchgeleitet. Ein Eisenteststück (10 cm × 10 cm, Dicke: 0,1 mm) wurde in einen Warmwasserkreislaufftank gelegt und für 1 Jahr in dem Tank liegengelassen. Das Teststück wurde mit bloßem Auge beobachtet. Das Teststück war nur wenig verrostet.

Vergleichsbeispiele 1—3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß als Schicht der hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerzusammensetzung nur ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (A) verwendet wurde (Vergleichsbeispiel 1), das hydrolysierte Copolymer (A) und Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit (C) verwendet wurden (Vergleichsbeispiel 2), oder das hydrolysierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (A) und das N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid (B) verwendet wurden (Vergleichsbeispiel 3), um ein Rohr mit drei Schichten zu bilden.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 gemessen und die Ergebnisse betrugen 6,2 cc/m² · 24 Stunden (Vergleichsbeispiel 1), 4,5 cc/m² · 24 Stunden (Vergleichsbeispiel 2) bzw. 4,1 cc/m² · 24 Stunden (Vergleichsbeispiel 3).

Auch ließ man ein Eisenteststück ein Jahr in dem Tank liegen, das Stück wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 beobachtet.

Das Teststück war so verrostet, daß seine Oberfläche uneben war (Vergleichsbeispiel 1), oder es war über die gesamte Oberfläche verrostet (Vergleichsbeispiele 2 und 3).

Beispiel 2

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 38 Mol-%, einem Hydrolysegrad von 99,6 Mol-% und einer intrinsischen Viskosität von 1,05 dl/g als Komponente (A) in der hydrolysierten Copolymerzusammensetzung verwendet wurde, um ein Rohr mit drei Schichten zu bilden.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 gemessen, und das Ergebnis betrug 2,9 cc/m² · 24 Stunden.

Beispiele 3 bis 5

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß die folgenden Verbindungen (B) und (C) in der hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerzusammensetzung mit dem folgenden Gewichtsverhältnis verwendet wurden, um ein Rohr mit drei Schichten zu bilden.

Beispiel 3

Komponente (B): N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid:0,4 Teile

Komponente (C): Pentaerithritol-tetrakis(β-laurylthiopropionat):0,2 Teile

Beispiel 4

Komponente (B): N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid:0,3 Teile

Komponente (C): Di(2,4-di-t-butylphenyl)-pentaerithritol-diphosphit:0,3 Teile

Beispiel 5

Komponente (B): Pentaerithritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]:0,2 Teile

Komponente (C): Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit:0,4 Teile

Es wurde jeweils die Sauerstoffdurchlässigkeit der in den Beispielen 3 bis 5 erhaltenen Rohre auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse betrugen 2,3 cc/m² · 24 Stunden (Beispiel 3), 2,5 cc/m² · 24 Stunden (Beispiel 4) bzw. 2,7 cc/m² · 24 Stunden (Beispiel 5).

Beispiel 6

Das Verfahren aus Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß ein Polyethylen mit hoher Dichte mit einer Dichte von 0,955 g/ml und einem Schmelzindex von 0,2 g/10 Minuten anstelle des Adduktes von Polyethylen mit dem Vinylsilan verwendet wurde, um ein Rohr mit drei Schichten zu bilden.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und das Ergebnis

betrug $2,00 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ Stunden}$.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß das mit einem Peroxid modifizierte Polyolefin (hergestellt durch Extrudieren eines Gemisches von 100 Teilen eines Polyethylens mit niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von $0,8 \text{ g/10 Minuten}$ und einer Dichte von $0,920 \text{ g/ml}$ und 2 Teilen Dicumylperoxid bei 150°C) anstelle des Adduktes von Polyethylen mit dem Vinylsilan verwendet wurde, um ein Rohr mit drei Schichten zu bilden.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen und das Ergebnis betrug $2,3 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ Stunden}$.

Patentansprüche

1. Rohr für Warmwasser, hergestellt aus einem Laminat, das eine Schicht aus einer Zusammensetzung aufweist, die
 - (A) ein hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
 - (B) ein substituiertes Phenolderivat und
 - (C) eine organische Phosphorsäureverbindung und/oder eine Thioetherverbindung
 umfaßt.
2. Rohr nach Anspruch 1, worin das Laminat weiter eine durch eine Klebeschicht verbundene Schicht aus einem Polyolefin aufweist.
3. Rohr nach Anspruch 2, worin das Polyolefin ein vernetztes Polyolefin ist.
4. Rohr nach Anspruch 2, worin das Polyolefin ein mit Wasser vernetztes Polyolefin ist.

- Leerseite -

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 1983-50670K [21] WPIX
DNN N1983-090845 DNC C1983-049263
TI Polyolefin pipe for chlorine-contg. water - contains silane cpd(s).,
organic peroxide(s) and silanol condensn. catalyst(s).
DC A17 A93 E19 Q67
PA (DAIE) DAINICHI NIPPON CABLES LTD
CYC 1
PI JP 58065388 A 19830419 (198321)* 4 <--
JP 61037513 B 19860823 (198638)
ADT JP 58065388 A JP 1981-165233 19811015
PRAI JP 1981-165233 19811015
IC C08F255-02; F16L009-12
AB JP 58065388 A UPAB: 19930925

Polyolefin pipe comprises (a) polyolefin(s), (b) silane cpd(s).; (c)
organic peroxide(s), and (d) silanol condensn. catalyst(s).

Pref. (a) include polyethylene, polypropylene, EVA copolymer and
their mixts. Pref. (b) include vinyl methoxy silane, vinyl triethoxy
silane, vinyl tridimethoxy silane, vinyl tris (beta-methoxy-ethoxy) silane
and their mixts. Pref. (c) include dicumyl peroxide component (d) is e.g.
dibutyl Sn-laurate, Sn (II)-acetate, Pb-naphthenate, Ti-tetrabutyl ester,
etc.

Pipe resists peeling by Cl ion, and has good corrosion resistance,
resiliency at low temp., and elasticity. It is useful for tap water
piping.

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 1984:35460 CAPLUS

DN 100:35460

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Olefin polymer pipes for hot water

PA Dainichi Nippon Cables, Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC F16L009-12; C08F255-02

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 58065388	A2	19830419	JP 1981-165233	19811015 <--
	JP 61037513	B4	19860823		
				JP 1981-165233	19811015

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	-----	-----	-----
	JP 58065388	IC	F16L009-12IC C08F255-02
AB	Olefin polymers grafted with a silane deriv. in the presence of an org. peroxide are crosslinkable by H2O and useful for pipes for hot water. Thus, a compn. contg. polyethylene (d. 0.938) 100, trimethoxyvinylsilane 2.0, dicumyl peroxide [80-43-3] 0.2, and dibutyltin dilaurate 0.05 part was melt extruded and crosslinked 24 h in H2O at 90.degree. to give a pipe with gel fraction 82%. Evolution of odorous substances did not occur on passing water at 80.degree. through the crosslinked pipe for 1 mo.		
ST	ethylene vinylsilane copolymer pipe; olefin polymer crosslinked pipe; hot water pipe olefin polymer; silane deriv grafted polyolefin pipe; grafting polyolefin silane deriv		
IT	Pipes and Tubes (for hot water, silane deriv.-grafted olefin polymers for)		
IT	Crosslinking (of silane deriv.-grafted olefin polymers, for pipes for hot water)		
IT	Rubber, ethylene-propene RL: USES (Uses) (trimethoxyvinylsilane-grafted, crosslinked, pipes from, for hot water)		
IT	Rubber, synthetic RL: USES (Uses) (dicyclopentadiene-ethylene-propene, tris(dimethoxy)vinylsilane-grafted, crosslinked, pipes from, for hot water)		
IT	Polymerization (graft, of silane derivs., on olefin polymers, for water-crosslinkable pipes)		
IT	9002-88-4D, chlorinated, vinylsilane-grafted RL: USES (Uses) (crosslinked, pipes from, for hot water)		
IT	7732-18-5, uses and miscellaneous RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (crosslinking agents, for silane deriv.-grafted olefin polymers)		
IT	1067-53-4D, polymer with chlorinated polyethylene 2768-02-7D, polymer with chlorinated polyethylene 29503-87-5 35312-82-4 52660-91-0 63120-13-8 88267-12-3 88450-33-3 RL: USES (Uses) (graft, crosslinked, pipes from, for hot water)		
IT	63411-54-1 88450-34-4 RL: USES (Uses) (graft, crosslinked, rubber, pipes from, for hot water)		
IT	80-43-3 995-33-5 1068-27-5 2212-81-9 3457-61-2 6731-36-8 RL: USES (Uses) (initiators, for grafting of silane derivs. on olefin polymers)		